

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-157371

(43)Date of publication of application : 05.07.1991

(51)Int.Cl.

C07D213/807

(21)Application number : 01-294385

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1989

(72)Inventor : FURUKAWA YOSHIRO

(54) PRODUCTION OF QUINOLINIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compound useful as an intermediate for pressuresensitive dyestuff, drugs, agricultural chemicals, etc., from inexpensive, readily obtainable raw materials by oxidizing quinoline with chlorite ion in the presence of a ruthenium compound.

CONSTITUTION: Quinoline is oxidized with chlorite ion in an acidic water medium (e.g. sulfuric acid) in the presence of a ruthenium compound (e.g. ruthenium trichloride) at 40-80° C to give the objective quinolinic acid, namely 2,3- pyridinedicarboxylic acid. 3-8mol chlorite ion is used based on 1mol quinoline, the amount of the acid used as a solvent is 0.4-10 acid equivalent and 10-5 to 10-2mol ruthenium compound is used. 10-50% aqueous solution of sodium chlorite is preferable as the chlorite ion. Since the oxidizing agent is the chlorite having three or more times as much effective chlorine amount as a hypochlorite, reaction volume per yield is reduced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-157371

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月5日

C 07 D 213/807

7019-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 キノリン酸の製造法

⑯ 特 願 平1-294385

⑰ 出 願 平1(1989)11月13日

⑱ 発 明 者 古 川 喜 朗 大阪府大阪市東住吉区南田辺5-5-4

⑲ 出 願 人 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

⑳ 代 理 人 弁理士 門 多 透

明 細 書

1. 発明の名称

キノリン酸の製造法

2. 特許請求の範囲

キノリンを酸性水媒体中でルテニウム化合物存在下、亜塩素酸イオンで酸化することを特徴とするキノリン酸の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、感圧色素、医薬、農薬等に有用な中間体である2, 3-ピリジンジカルボン酸、すなわちキノリン酸の新規の製造法に関するものである。

(従来の技術)

キノリン酸の一般的な合成法は、キノリン若しくはその誘導体を酸化して得る方法である。しかしながらこれまでの合成法には種々の問題があった。

例えばキノリンをアルカリ媒体中過マンガン酸カリウムで酸化する方法(Ber.Dtsch.Chem.Ges.,

12, 747(1879))は、反応条件が厳しく、収率が非常に低い上に、多量の副生成物が生じるという欠点がある。

キノリンを銅イオン存在下過酸化水素で酸化する方法(Chem.Ber., 65, 11(1932))は、操作が極めて困難な上過剰の酸化剤を用いるにも拘わらず収率が十分でない。

8-ヒドロキシキノリンを硝酸で酸化する方法(Chem.Ber., 20, 505(1947))は、文献記載の内容と異なり多量の副生成物が生じ、収率が低い上に多量の窒素酸化物ガスが生じる。

8-ヒドロキシキノリンをバナジウムイオン存在下酸性水媒体中塩素酸イオンで酸化する方法(特開昭58-105964)は、温度制御が難しい上にベンゼン環を活性化するためにヒドロキシル基が必要で原料が高価なものであるため工業的に問題となる。また同様に、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸をバナジウムイオン存在下、亜塩素酸ナトリウムで酸化する方法(西独特許945147)も原料入手が難しく、工業的に

価値ある方法とはいえない。

キノリンをバナジウムイオン等の陽イオンの存在下酸性水媒体中過酸化水素で予備酸化した後塩素酸塩又は亜塩素酸塩で酸化する方法（特開昭60-156673）は、反応の温度制御が極めて難しい上に、二段階の酸化が必要で操作が面倒である。

キノリンをルテニウム化合物存在下塩基性水媒体中次亜塩素酸塩で酸化する方法（特開昭60-84270及び特開昭61-212563）では工業的に入手容易な次亜塩素酸ナトリウムを用いるが、その濃度5～15%と希薄なことから、収量当りの反応容積が大きくなるという欠点がある。

キノリンを酸性水媒体中塩素酸塩で酸化する方法（特開昭62-209063）は工業的に価値ある収率を得るためには、銅イオン存在下で行わなければならない、キノリン酸は銅塩の形で得られる。従って、キノリン酸を得るためにアルカリ分解する工程が必要になる上に、得られたキノリン酸には多量の銅イオンが含まれるので、後段の反

応に影響を及ぼす。

8-ヒドロキシキノリンを塩基性水媒体中で過酸化水素を用いて酸化する方法（特開昭63-119466）では、過酸化水素添加の際の温度制御が難しい上に、ベンゼン環をヒドロキシル基で活性化する必要がある、原料が高価である欠点を有する。

（発明が解決しようとする課題）

本発明者は上記の欠点を改善するため、安価で容易に入手できる出発物質から温和な条件下、好収率にキノリン酸を製造する方法を得る目的で鋭意検討した。その結果、キノリンがルテニウム化合物存在下亜塩素酸イオンにより、ベンゼン環の活性化をせずともキノリン酸を生成することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

（課題を解決するための手段）

本発明は、キノリンを酸性水媒体中でルテニウム化合物存在下、亜塩素酸イオンで酸化することを特徴とするキノリン酸の製造法である。

本発明に用いる亜塩素酸イオンの供給源として

は、通常の水溶性亜塩素酸金属塩類を使用することができる。金属塩の種類には何ら制限されないが、一般にアルカリ金属塩、特に工業的に安価に入手できる亜塩素酸ナトリウム水溶液が通している。亜塩素酸塩水溶液の濃度は、入手容易さの点で通常10～50%の範囲であるが、好ましくは20～30%の範囲である。

亜塩素酸イオンの使用量はキノリン1モルに対し3～8モル好ましくは4～6モルである。3モル未満ではキノリン酸の収率が悪く、大量の未反応キノリンが回収される。また8モルを超えて用いても収率に大きな変化はないが、過剰の亜塩素酸イオンは分解するのみで経済的でない。

反応は酸性水媒体中で行うものである。本発明に用いる酸としては、塩酸、硝酸、リン酸特に硫酸のような鉱酸が通している。酸の使用量はキノリン1モルに対し0.4～1.0の酸当量、好ましくは1.0～8.0当量である。0.4当量未満では反応速度が著しく低く、また1.0当量を超えると副生成物が多くなり収率は低下する。

本発明に用いるルテニウム化合物としては、四酸化ルテニウム、三塩化ルテニウム、二酸化ルテニウムを挙げることができる。ルテニウム化合物の存在は本発明の実施に不可欠で、ルテニウム化合物が存在しないと、反応は全く進行せず、原料のキノリンを回収するのみである。また、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸を亜塩素酸ナトリウムで酸化する際（西独特許945147）に有効な触媒であったバナジン酸アンモニウムは本発明の反応には全く触媒効果がない。

ルテニウム化合物の使用量はキノリン1モルに対して 10^{-3} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-3} モルである。 10^{-3} モル未満では効果が十分でない。 10^{-2} モルを超える使用量では、勿論一層速い反応速度が得られるが、コスト面で問題となる。

本発明の有用な実施態様の一つは、キノリン及びルテニウム化合物を含む酸性水媒体を適当な添加温度まで加熱し、これに亜塩素酸塩水溶液を滴下する。滴下終了後反応温度まで加温し、反応を

完了させるものである。

亜塩素酸塩水溶液を滴下すべき添加温度は、本発明を実施するにあたって重要であり、一般には40～80℃で、好ましくは50～70℃である。40℃未満で滴下を行うと反応温度まで加温した際反応が急激に進行し、温度制御が困難になる。また、80℃を超えて滴下すると亜塩素酸塩の分解が著しくなり、収率が低下する。

反応温度は80℃から酸性水媒体の還流温度までの範囲が好ましい。80℃未満では反応速度が遅く、亜塩素酸塩の分解が優先して生ずるので好ましくない。

反応終了後反応溶液を室温まで冷却するとキノリン酸が析出する。結晶を分離洗浄した後、母液中に残存している少量のキノリン酸は銅イオン添加により銅塩として単離することができる。この場合の銅イオン必要量は生成したキノリン酸全量を銅塩として単離する場合の20%以下であり、また銅イオンの存在下キノリンを塩素酸塩で酸化する方法（特開昭62-209063）の場合の

10%以下である。このように本発明によれば銅イオンの使用量及び製品キノリン酸中の銅イオン混入量を微量に抑えることができる。

（発明の効果）

本発明は次の如き特徴を有するものである。

- (1) 原料には、安価で入手容易なキノリンを用いることができ、活性基を有する必要がない。
- (2) 本発明に用いるルテニウム化合物の使用量は極微量で有効である。
- (3) 本発明に用いる酸化剤は次亜塩素酸塩の約3倍以上の有効塩素量を有する亜塩素酸塩であるため収量当りの反応容積が小さくてすむ。
- (4) 反応により生成したキノリン酸の大部分は常温で結晶として得られ、銅塩として回収されるものは一部に過ぎない。従って銅含有量も極めて少ない。

このように本発明は工業的製法として極めて有利な方法といえることができる。

（実施例）

以下本発明を更に具体的に実施例で詳細に説明

する。なお、例中濃度はいずれも重量基準である。

実施例

キノリン17.0g（0.132モル）を溶解させた25%硫酸水溶液150mlに 4.6×10^{-2} モル/l三塩化ルテニウム水溶液1.25ml（ 5.8×10^{-2} モル）を添加し、攪拌しながら50℃まで加温した。

この中に25%亜塩素酸ナトリウム水溶液238g（0.658モル）を滴下し、滴下終了後徐々に加温し還流させた。3時間還流後放冷するとキノリン酸が析出してきた。結晶をろ過水洗乾燥してキノリン酸13.4gを得た。

またろ液に硫酸銅五水和物2.5g（0.01モル）を添加し、60℃で3時間攪拌した。放冷後生成したキノリン酸銅塩をろ過水洗し、乾燥して銅塩3.1gを得た（合計収率は仕込のキノリンに対し72.3%）。更にろ液をアルカリ性にして未反応のキノリン3.2gを回収した。

以上の実施例により簡便な方法で純度の高いキノリン酸を収率よく得られることが分る。